

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 1月 27日

出願番号 Application Number: 特願 2003-017046

[ST. 10/C]: [JP 2003-017046]

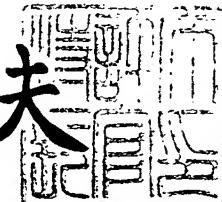
願人 Applicant(s): 三菱マテリアル株式会社

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2004年 1月 15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office.

今井康夫



出証番号 出証特 2004-300005

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機金属化合物及びその合成方法並びに該化合物を含む溶液原  
料、金属含有薄膜

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属原子と窒素原子との結合又は半金属原子と窒素原子との  
結合を有する有機金属化合物において、

前記化合物中に含まれる塩素の含有量が200 ppm以下、かつ水の含有量が  
30 ppm以下であることを特徴とする有機金属化合物。

【請求項2】 化合物の一般式が次の式(1)で示される請求項1記載の有  
機金属化合物。

【化1】



但し、Mは金属原子又は半金属原子であって、金属原子がHf、Zr、Ta、  
Ti、Ce、Al、V、La、Nb又はNiであり、半金属原子がSiであり、  
R<sup>1</sup>はメチル基又はエチル基であり、R<sup>2</sup>はエチル基であり、nはMの価数であり  
、sは0～n-1の整数である。

【請求項3】 Mがハフニウムであるとき、化合物中に含まれる塩素の含有  
量が200 ppm以下、かつ水の含有量が30 ppm以下である請求項1又は2  
記載の有機金属化合物。

【請求項4】 Mがシリコンであるとき、化合物中に含まれる塩素の含有量  
が1 ppm以下、かつ水の含有量が30 ppm以下である請求項1又は2記載の  
有機金属化合物。

【請求項5】 金属含有化合物とアミノリチウムを用いて有機金属化合物の  
粗生成物を得る工程(11)と、

前記粗生成物を減圧状態で蒸留させて前記化合物の精製物を得る減圧蒸留工程  
(12)と

を含む有機金属化合物の合成方法において、

前記減圧蒸留工程(12)の後に、フラッシュクロマトグラフィー法を用いて前記  
精製物中に含まれる不純物を除去し不純物除去工程(13)を更に含む

ことを特徴とする有機金属化合物の合成方法。

【請求項6】 不純物除去工程(13)が展開溶媒に充填剤を添加して調製したスラリーを耐圧のカラムに充填して前記カラム内部に充填層を形成する工程と、前記充填層の上部より精製物を注入する工程と、前記カラム上部よりカラム内部へ所定の流量で加圧ガスを供給することにより前記充填層内に前記精製物を通過させて、前記精製物中に含まれる不純物を前記充填層内に吸着させる工程と

をそれぞれ含む請求項5記載の合成方法。

【請求項7】 精製物中より取除く不純物が塩素及び水である請求項5又は6記載の合成方法。

【請求項8】 展開溶媒がn-アルカン、ジエチルエーテル及びジクロロメタンからなる群より選ばれた1種又は2種以上の有機溶媒であって、前記有機溶媒に含まれる水分含有量が30 ppm以下である請求項6記載の合成方法。

【請求項9】 カラム充填剤は平均粒子径が0.3 μm～0.5 μm、粒度分布幅 $d_{90}/d_{10}$ が0.8～1.2の $\text{SiO}_2$ 粒子、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子、 $\text{ZrO}_2$ 粒子、 $\text{TiO}_2$ 粒子及び $\text{HfO}_2$ 粒子からなる群より選ばれた1種又は2種以上を含む請求項6記載の合成方法。

【請求項10】 耐圧カラムが直径10cm～20cm、高さ30cm～50cmのガラス製カラムである請求項6記載の合成方法。

【請求項11】 耐圧ガラスカラムにカラム充填剤を500g～1000g充填する請求項9又は10記載の合成方法。

【請求項12】 加圧ガスがArガスであって、前記加圧ガスのガス圧が1kg～2kgであり、カラム流速が空間速度(SV値)で2～4cm/m inである請求項5ないし11いずれか1項に記載の合成方法。

【請求項13】 金属含有化合物が塩化ハフニウム、塩化ジルコニウム、塩化タンタル、塩化チタン、塩化セリウム、塩化バナジウム、塩化ランタン、塩化ニオブ、塩化ニッケル又は四塩化シランである請求項5記載の合成方法。

【請求項14】 アミノリチウムがn-ブチルリチウムにジメチルアミン又はジエチルアミンを反応させることにより得られる請求項5記載の合成方法。

【請求項15】 金属含有化合物が塩化ハフニウムであるとき、得られる有機金属化合物がテトラキス（ジメチルアミノ）ハフニウム又はテトラキス（ジエチルアミノ）ハフニウムである請求項5又は13記載の合成方法。

【請求項16】 金属含有化合物が塩化シランであるとき、得られる有機金属化合物がテトラキス（ジメチルアミノ）シラン又はテトラキス（ジエチルアミノ）シランである請求項5又は13記載の合成方法。

【請求項17】 請求項1ないし4いずれか1項に記載の有機金属化合物又は請求項5ないし16いずれか1項に記載の合成方法により得られた有機金属化合物を有機溶媒に溶解したことを特徴とする有機金属化合物を含む溶液原料。

【請求項18】 有機溶媒がn-アルカン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、シクロアルカン及び分岐状アルカンからなる群より選ばれた1種又は2種以上の化合物である請求項17記載の溶液原料。

【請求項19】 請求項1ないし4いずれか1項に記載の有機金属化合物、請求項5ないし16いずれか1項に記載の合成方法により得られた有機金属化合物、又は請求項17又は18記載の溶液原料を用いて有機金属化学蒸着法により作製された金属含有薄膜。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、気化安定性を向上し得る、有機金属化合物及びその合成方法並びに該化合物を含む溶液原料、金属含有薄膜に関する。更に詳しくは、有機金属化学気相成長法 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition、以下、MOCVD法という。) にてSi-O-Hf薄膜、HfO<sub>2</sub>薄膜、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>薄膜等を作製するための原料として好適な有機金属化合物及びその合成方法並びに該化合物を含む溶液原料、金属含有薄膜に関するものである。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

ウェーハのパッシベーション膜には、SiN系絶縁膜が広く用いられている。SiN系絶縁膜を成膜する方法としては、基板上に形成されたAl配線等の低融

点材料層にダメージを与えないように、プラズマCVD法により低温での成膜が行われている。ここでの原料ガスとしては、シラン／アンモニア混合ガス、シラン／窒素混合ガス等が用いられている。

しかしプラズマCVD法により形成されるSiN系絶縁膜の段差被覆性は、半導体装置の微細化や多層配線化に伴う基板の表面段差の増大に対応できず、ボイドが形成されたり、クラックが発生し易くなっていた。

#### 【0003】

そこで段差被覆性に優れたSiN系絶縁膜を成膜する方法として、原料ガスに有機Si化合物を用いてCVD法を行うことが検討及び開発が行われている。[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>4</sub>Si等のSi原子とN原子との結合(Si—N結合)を有する化合物を原料ガスとして成膜を行うと、Si—N結合の存在により効率のよいSiN系絶縁膜の成膜が可能となる。また成膜時に有機Si化合物から炭化水素基が切断されることでSi—N結合を存続した中間生成物が高分子化されやすく、流動性が高くなるために、段差被覆性に優れたSiN系絶縁膜が成膜できると考えられている。しかし、炭化水素基の残留によって絶縁耐性が劣化したり、耐水性や耐腐蝕性が劣化することが懸念されていた。

#### 【0004】

このような上記問題点を解決する方策として、Si原子とN原子との結合を有する有機Si化合物を用い、CVD法により基板上に絶縁膜を成膜する成膜工程と、分子内に少なくとも窒素原子を含む後処理ガスの雰囲気下にて、絶縁膜のプラズマ処理を行う後処理工程とを有する絶縁膜の形成方法が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。この絶縁膜の形成方法により得られたSiN系絶縁膜やSiON系絶縁膜は、優れた段差被覆性を確保しつつ炭化水素基の取込みを抑制することができる。

#### 【0005】

一方、高誘電体ゲート絶縁膜としてシリコン酸化膜が使用されているが、近年LSIの高集積化に伴って、シリコン酸化膜の薄膜化が進んでいる。膜厚が100nm以下の薄さとなった薄膜にはトンネル電流が流れて絶縁効果が低下してしまったため、シリコン酸化膜でのこれ以上の薄膜化は限界となっている。

そのためシリコン酸化膜に代わるゲート絶縁膜が要望されており、候補として  $H_f$  含有薄膜、具体的には  $H_f O_2$  や  $H_f O_2-SiO_2$  等が注目されている。これら薄膜の製造方法としては、スパッタリング、イオンプレーティング、塗布熱分解、ゾルゲル等のMODが挙げられるが、組成制御性、段差被覆性に優れること、半導体製造プロセスとの整合性等からMOCVD法が最適な薄膜製造プロセスとして検討されている。

#### 【0006】

MOCVD法により  $H_f$  含有薄膜を成膜する方法として、成膜室内に、少なくとも 1 種若しくは複数種の  $M[N(C_2H_5)_2]_4$  (但し、Mは金属 (Siを含む) 元素) にて表される有機物原料を導入し、CVD法にて、金属 (合金を含む) 膜、若しくは、金属化合物膜を堆積し、堆積後に体積中の温度よりも高い温度にて熱処理を行う成膜方法が開示されている (例えば、特許文献2参照。)。上記成膜方法により、半導体装置や電子装置の成膜面に凹凸があっても、金属及びその化合物を制御性と均一性良く堆積することができるようにして、良好な性能を持つ半導体装置や電子装置を製造できる。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特開平7-235535号公報

##### 【特許文献2】

特開2002-167672号公報

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記特許文献1に示されたSi原子とN原子との結合を有する有機Si化合物や、上記特許文献2に示された  $M[N(C_2H_5)_2]_4$  は、これらの化合物の組成にはハロゲン等は含まれていないが、合成反応の際には、塩素と水が不純物として必ず含まれてしまう。塩素と水は通常の精製を行ったとしても容易に低減されないため、水や塩素を起因とした沈殿物が形成されてしまったり、また塩素と水とが同時に存在する場合、架橋した化合物が形成され、この架橋した化合物が気化安定性を低下させる原因となってしまう問題があった。

本発明の目的は、気化安定性を向上し得る、有機金属化合物及びその合成方法並びに該化合物を含む溶液原料、金属含有薄膜を提供することにある。

### 【0009】

#### 【課題を解決するための手段】

請求項1に係る発明は、金属原子と窒素原子との結合又は半金属原子と窒素原子との結合を有する有機金属化合物の改良であり、その特徴ある構成は、化合物中に含まれる塩素の含有量が200 ppm以下、かつ水の含有量が30 ppm以下であるところにある。

請求項1に係る発明では、化合物中の塩素と水の含有量を上記範囲内にそれぞれ規定することにより、塩素と水とがそれぞれ上記範囲以上含まれる場合に形成される沈殿物や、化合物内に塩素と水の双方が上記範囲以上含有した場合に形成される架橋した化合物の発生を抑制するため、この有機金属化合物を用いて成膜すると気化安定性を向上することができる。

### 【0010】

請求項2に係る発明は、請求項1に係る発明であって、化合物の一般式が次の式(1)で示される有機金属化合物である。

### 【0011】

#### 【化2】



### 【0012】

但し、Mは金属原子又は半金属原子であって、金属原子がHf、Zr、Ta、Ti、Ce、Al、V、La、Nb又はNiであり、半金属原子がSiであり、R<sup>1</sup>はメチル基又はエチル基であり、R<sup>2</sup>はエチル基であり、nはMの価数であり、sは0～n-1の整数である。

### 【0013】

請求項3に係る発明は、請求項1又は2に係る発明であって、MがHfであるとき、化合物中に含まれる塩素の含有量が200 ppm以下、かつ水の含有量が30 ppm以下である有機金属化合物である。

請求項3に係る発明では、化合物の金属がHf原子であるとき、上記範囲内に

不純物含有量を規定することで気化安定性が向上する。

#### 【0014】

請求項4に係る発明は、請求項1又は2に係る発明であって、MがSiであるとき、化合物中に含まれる塩素の含有量が1ppm以下、かつ水の含有量が30ppm以下である有機金属化合物である。

請求項4に係る発明では、化合物の金属がSi原子であるとき、上記範囲内に不純物含有量を規定することで気化安定性が向上する。

#### 【0015】

請求項5に係る発明は、図1に示すように、金属含有化合物とアミノリチウムを用いて有機金属化合物の粗生成物を得る工程11と、粗生成物を減圧状態で蒸留させて化合物の精製物を得る減圧蒸留工程12とを含む有機金属化合物の合成方法の改良であり、その特徴ある構成は、減圧蒸留工程12の後に、フラッシュクロマトグラフィー法を用いて精製物中に含まれる不純物を取除く不純物除去工程13を更に含むところにある。

請求項5に係る発明では、不純物除去工程13を更に含むことにより、精製物に含まれる塩素と水の含有量を所定の割合にまで低下させることができる。この塩素と水が有機金属化合物に含まれていると、沈殿物を形成したり、架橋した化合物を形成したりするため、気化安定性の低下に繋がる。

#### 【0016】

請求項6に係る発明は、請求項5に係る発明であって、不純物除去工程13が展開溶媒に充填剤を添加して調製したスラリーを耐圧のカラムに充填してカラム内部に充填層を形成する工程と、充填層の上部より精製物を注入する工程と、カラム上部よりカラム内部へ所定の流量で加圧ガスを供給することにより充填層内に精製物を通過させて、精製物中に含まれる不純物を充填層内に吸着させる工程とをそれぞれ含む合成方法である。

請求項7に係る発明は、請求項5又は6に係る発明であって、精製物中より取除く不純物が塩素及び水である合成方法である。

#### 【0017】

請求項8に係る発明は、請求項6に係る発明であって、展開溶媒がn-アルカン

、ジエチルエーテル及びジクロロメタンからなる群より選ばれた1種又は2種以上の有機溶媒であって、有機溶媒に含まれる水分含有量が30 ppm以下である合成方法である。

請求項8に係る発明では、有機溶媒に含まれる水分含有量が30 ppm以下に規定することで精製物中の水の含有量を所定の割合にまで低減できる。

#### 【0018】

請求項9に係る発明は、請求項6に係る発明であって、カラム充填剤は平均粒子径が0.3 μm～0.5 μm、粒度分布幅  $d_{90}/d_{10}$  が0.8～1.2のSiO<sub>2</sub>粒子、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子、ZrO<sub>2</sub>粒子、TiO<sub>2</sub>粒子及びHfO<sub>2</sub>粒子からなる群より選ばれた1種又は2種以上を含む合成方法である。

請求項10に係る発明は、請求項6に係る発明であって、耐圧カラムが直径10 cm～20 cm、高さ30 cm～50 cmのガラス製カラムである合成方法である。

請求項11に係る発明は、請求項9又は10に係る発明であって、耐圧ガラスカラムにカラム充填剤を500 g～1000 g充填する合成方法である。

請求項12に係る発明は、請求項請求項5ないし11いずれか1項に係る発明であって、加圧ガスがArガスであって、加圧ガスのガス圧が1 kg～2 kgであり、カラム流速が空間速度（SV値）で2～4 cm/m inである合成方法である。

#### 【0019】

請求項13に係る発明は、請求項5に係る発明であって、金属含有化合物がHfCl<sub>4</sub>、ZrCl<sub>4</sub>、TaCl<sub>5</sub>、TiCl<sub>4</sub>、CeCl<sub>4</sub>、VCl<sub>3</sub>、LaCl<sub>3</sub>、NbCl<sub>5</sub>、NiCl<sub>2</sub>又はSiCl<sub>4</sub>である合成方法である。

請求項14に係る発明は、請求項5に係る発明であって、アミノリチウムがn-ブチルリチウムにジメチルアミン又はジエチルアミンを反応させることにより得られる合成方法である。

#### 【0020】

請求項15に係る発明は、請求項5又は13に係る発明であって、金属含有化合物がHfCl<sub>4</sub>であるとき、得られる有機金属化合物がテトラキス（ジメチル

アミノ) ハフニウム (以下、 Hf(DMA)<sub>4</sub>という。) 又はテトラキス (ジエチルアミノ) ハフニウム (以下、 Hf(DEA)<sub>4</sub>という。) である合成方法である。

請求項16に係る発明は、請求項5又は13に係る発明であって、金属含有化合物がSiCl<sub>4</sub>であるとき、得られる有機金属化合物がテトラキス (ジメチルアミノ) シラン (以下、 Si(DMA)<sub>4</sub>という。) 又はテトラキス (ジエチルアミノ) シラン (以下、 Si(DEA)<sub>4</sub>という。) である合成方法である。

#### 【0021】

請求項17に係る発明は、請求項1ないし4いずれか1項に記載の有機金属化合物又は請求項5ないし16いずれか1項に記載の合成方法により得られた有機金属化合物を有機溶媒に溶解したことを特徴とする有機金属化合物を含む溶液原料である。

請求項18に係る発明は、請求項17に係る発明であって、有機溶媒がn-アルカン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、シクロアルカン及び分岐状アルカンからなる群より選ばれた1種又は2種以上の化合物である溶液原料である。

請求項17又は18に係る発明では、本発明の有機金属化合物を有機溶媒に溶解した溶液原料は、気化安定性に優れる。

#### 【0022】

請求項19に係る発明は、請求項1ないし4いずれか1項に記載の有機金属化合物、請求項5ないし16いずれか1項に記載の合成方法により得られた有機金属化合物、又は請求項17又は18記載の溶液原料を用いて有機金属化学蒸着法により作製された金属含有薄膜である。

請求項19に係る発明では、本発明の有機金属化合物又は溶液原料を用いることで、高い成膜速度で成膜でき、かつ段差被覆性に優れた金属含有薄膜を成膜することができる。

#### 【0023】

##### 【発明の実施の形態】

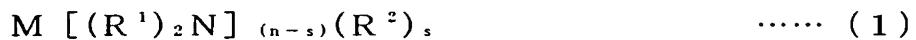
次に本発明の実施の形態を説明する。

本発明の有機金属化合物は、金属原子と窒素原子との結合又は半金属原子と窒

素原子との結合を有する化合物の改良であり、その特徴ある構成は、化合物中に含まれる塩素の含有量が200 ppm以下、かつ水の含有量が30 ppm以下であるところにある。有機金属化合物中の塩素と水の含有量を上記範囲内にそれぞれ規定することにより、塩素か水のどちらかが所定量含まれる場合に形成される沈殿物や、塩素と水がともに所定量含まれる場合に形成される架橋化合物を抑制することができるため、この有機金属化合物を用いて成膜すると気化安定性が向上する。本発明の有機金属化合物の一般式は次の式（1）で示される。

#### 【0024】

#### 【化3】



#### 【0025】

但し、Mは金属原子又は半金属原子であって、金属原子がHf、Zr、Ta、Ti、Ce、Al、V、La、Nb又はNiであり、半金属原子がSiであり、R<sup>1</sup>はメチル基又はエチル基であり、R<sup>2</sup>はエチル基であり、nはMの価数であり、sは0～n-1の整数である。

#### 【0026】

上記構造を有する化合物に含まれる塩素と水の含有量をそれぞれ上記範囲内に規定することで気化安定性がより向上する。

具体的には、上記一般式のMがHfであるとき、化合物中に含まれる塩素の含有量が200 ppm以下、かつ水の含有量が30 ppm以下にそれぞれ規定することで気化安定性が向上する。また上記一般式のMがSiであるとき、化合物中に含まれる塩素の含有量が1 ppm以下、かつ水の含有量が30 ppm以下にそれぞれ規定することで気化安定性が向上する。

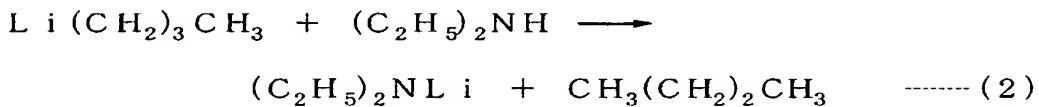
#### 【0027】

次に、本発明の有機金属化合物の合成方法を図面に基づいて説明する。

先ず図1に示すように、n-ブチルリチウムにジメチルアミン又はジエチルアミンを反応させることにより、アミノリチウムを得る（工程10）。次の式（2）にn-ブチルリチウムとジエチルアミンとの反応式を示す。

#### 【0028】

## 【化4】



## 【0029】

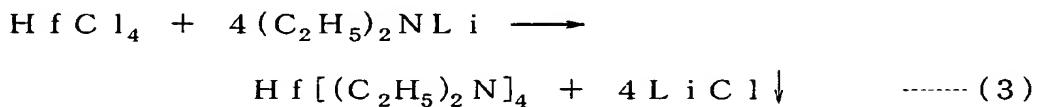
なお、n-ブチルリチウムにジメチルアミンを反応させると $(\text{CH}_3)_2\text{NLi}$ が得られる。

## 【0030】

次いで金属含有化合物に、この金属含有化合物の価数倍のモル量のアミノリチウムを反応させて有機金属化合物の粗生成物を得る（工程11）。金属含有化合物としては、 $\text{HfCl}_4$ 、 $\text{ZrCl}_4$ 、 $\text{TaCl}_5$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{CeCl}_4$ 、 $\text{VC}_3$ 、 $\text{LaCl}_3$ 、 $\text{NbCl}_5$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{SiCl}_4$ 等が挙げられる。この工程11における反応は約30分程度、氷冷下に維持することで反応が促進する。次の式（3）に金属含有化合物として $\text{HfCl}_4$ を、アミノリチウムとして $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NLi}$ を用いた場合の反応式を示す。なお、式（3）中の $\text{Hf}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_4$ は $\text{Hf}(\text{DMA})_4$ と同一の化合物である。

## 【0031】

## 【化5】



## 【0032】

金属含有化合物が $\text{HfCl}_4$ であって、アミノリチウムが $(\text{CH}_3)_2\text{NLi}$ であると $\text{Hf}(\text{DMA})_4$ が、アミノリチウムが $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NLi}$ であると $\text{Hf}(\text{DEA})_4$ の粗生成物がそれぞれ得られる。また金属含有化合物が $\text{SiCl}_4$ であって、アミノリチウムが $(\text{CH}_3)_2\text{NLi}$ であると $\text{Si}(\text{DMA})_4$ が、アミノリチウムが $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NLi}$ であると $\text{Si}(\text{DEA})_4$ の粗生成物がそれぞれ得られる。

## 【0033】

次に、得られた粗生成物を室温に戻した後、粗生成物を減圧状態で蒸留させて化合物の精製物を得る（工程12）。この工程では約100℃、約3.99kPa（30Torr）の条件で減圧蒸留精製を1回又は2回以上行うことにより、

大部分のLiClを除去することができる。

#### 【0034】

工程12を経て得られた精製物には、不完全な反応物であるHfCl<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N<sub>3</sub>等や未反応物のHfCl<sub>4</sub>、蒸留精製により除去しきれなかったLiCl、水等が不純物として含まれる。割合としては塩素が10000 ppm～20000 ppm、水が300 ppm～400 ppm程度含まれる。上記範囲内の割合で塩素と水がともに含まれている場合、塩素と水がそれぞれ金属Hfと結合し、更に結合した化合物同士が架橋して大きな架橋化合物が形成される。有機Hf化合物中に架橋した化合物が存在することで気化安定性が低下する。更に有機Hf化合物に塩素が上記範囲以上、即ち20000 ppm以上の割合で含まれている場合、HfOClのような沈殿物が形成され、気化安定性が更に低下する。また化合物中に水が上記範囲以上、即ち400 ppm以上の割合で含まれている場合、Hf(OH)<sub>4</sub>やHfO<sub>2</sub>のような沈殿物が形成され、同様に気化安定性が更に低下する。

#### 【0035】

また金属含有化合物の金属がSiである場合、得られる精製物には塩素が10000 ppm～20000 ppm、水が500 ppm～600 ppm程度含まれる。上記範囲内の割合で塩素と水がともに含まれている場合、有機Hf化合物の場合と同様に架橋化合物が形成されてしまい、気化安定性が低下する。更に有機Si化合物に塩素が上記範囲以上、即ち20000 ppm以上の割合で含まれている場合においても有機Hf化合物の場合と同様な構造を有する架橋化合物の沈殿物が形成され、気化安定性が更に低下する。また化合物中に水が上記範囲以上、即ち600 ppm以上の割合で含まれている場合、Si(OH)<sub>4</sub>やSiO<sub>2</sub>のような沈殿物が形成され、同様に気化安定性が更に低下する。

#### 【0036】

このように単に蒸留精製しただけの上記数値範囲内の塩素と水が含まれている有機金属化合物を用いて成膜した場合、成膜した膜に塩素が取り込まれてしまい、リークし易い膜を形成してしまう問題があった。また成膜装置の配管が閉塞したり、気化器が塩素により汚染するため気化が安定しなくなる問題があった。

### 【0037】

本発明の合成方法の特徴ある構成は、減圧蒸留工程12の後に、フラッシュクロマトグラフィー法を用いて精製物中に含まれる不純物を取除く不純物除去工程13を更に含むところにある。

### 【0038】

この不純物除去工程13では、図2に示すようなフラッシュクロマトグラフィー装置20により行われる。この装置20は耐圧カラム21と、このカラム21下部に設けられた排出口21aに三角フラスコ23の中央の開口部23aが接続されて構成される。耐圧カラム21には直径10cm～20cm、高さ30cm～50cmのガラス製カラムが選択される。耐圧カラム21の上方には上蓋21bが設けられ、この上蓋21bの頂部にはガス導入口21cが設けられる。耐圧カラム21内部には展開溶媒に充填剤を添加して調製したスラリーを充填してカラム内部に充填層22が形成される。展開溶媒には、n-アルカン、ジエチルエーテル及びジクロロメタンからなる群より選ばれた1種又は2種以上の有機溶媒が用いられ、この有機溶媒に含まれる水分含有量は30ppm以下に規定される。カラム充填剤には平均粒子径が0.3μm～0.5μm、粒度分布幅d<sub>90</sub>/d<sub>10</sub>が0.8～1.2のSiO<sub>2</sub>粒子、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子、ZrO<sub>2</sub>粒子、TiO<sub>2</sub>粒子及びHfO<sub>2</sub>粒子からなる群より選ばれた1種又は2種以上が含まれる。好ましいカラム充填剤としては、平均粒子径が0.4μm～0.45μm、粒度分布幅d<sub>90</sub>/d<sub>10</sub>が0.90～1.0の粒子が挙げられる。具体的にはカラム充填剤を500g～1000g充填することでカラム内部に充填層22を形成する。三角フラスコ23は、残りの開口部の一方23bよりArガスがフラスコ内部に注入され、残りの開口部の他方23cより排出することで三角フラスコ23の内部を不活性雰囲気に保持している。

### 【0039】

先ず、このような構成を有する装置20のカラム21の上蓋21bを開けて、充填層22の上部より工程12で得られた精製物を注入する。精製物の注入量は充填層22の容積により変動するが、例示すれば、直径15cm～20cm、高さ40cm～45cmのカラムに高さ15cm～20cmの充填層が形成されて

いる場合、精製物を200ml～300ml注入することが好ましい。

次にカラム21の上蓋21bを閉じて、上蓋21b頂部のガス導入口21cよりカラム内部へ所定の流量で加圧ガスを供給する。この加圧ガスにより精製物は充填層22内を通過する。精製物が充填層22を通過する際に精製物中に含まれる不純物は充填剤に吸着される。加圧ガスにはArガスが使用される。この加圧ガスのガス圧は1kg～2kgに規定され、カラム流速が空間速度（SV値）で2～4cm/minとなるように、充填層22内に精製物を通過させる。この不純物除去工程13により精製物から塩素を含む化合物と水とが取除かれる。このようにして得られた有機金属化合物中に含まれる塩素の含有量は200ppm以下、水の含有量は30ppm以下になる。

#### 【0040】

本発明の溶液原料は、前述した式（1）に示される本発明の有機金属化合物又は本発明の合成方法により得られた有機金属化合物を、有機溶媒に溶解したことを特徴とする溶液原料である。この有機金属化合物と有機溶媒の配合比は任意であり、その使用用途や、有機溶媒の種類によって適宜調製することが好ましい。本発明の溶液原料には、n-アルカン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、シクロアルカン及び分岐状アルカンからなる群より選ばれた1種又は2種以上の化合物が有機溶媒として使用される。

#### 【0041】

本発明の金属含有薄膜は、本発明の有機金属化合物、本発明の合成方法により得られた有機金属化合物、又は本発明の溶液原料を用いてMOCVD法により作製される。本実施の形態では、各溶液を加熱された気化器に供給し、ここで各溶液原料を瞬時に気化させ、成膜室に送る溶液気化CVD法を用いる。ここでは有機Hf化合物を有機溶媒に溶解した溶液原料を用いて、HfO<sub>2</sub>薄膜を成膜する例を説明する。

#### 【0042】

図3に示すように、MOCVD装置は、成膜室30と蒸気発生装置31を備える。成膜室30の内部にはヒータ32が設けられ、ヒータ32上には基板33が保持される。この成膜室30の内部は圧力センサー34、コールドトラップ35

及びニードルバルブ36を備える配管37により真空引きされる。成膜室30にはニードルバルブ56、ガス流量調節装置54を介してO<sub>2</sub>ガス導入管57が接続される。ここで成膜される薄膜がSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>薄膜である場合、ガス導入管57からはNH<sub>3</sub>ガスが導入される。蒸気発生装置31は原料容器38を備え、この原料容器38は本発明の溶液原料を貯蔵する。原料容器38にはガス流量調節装置39を介してキャリアガス導入管41が接続され、また原料容器38には供給管42が接続される。供給管42にはニードルバルブ43及び溶液流量調節装置44が設けられ、供給管42は気化器46に接続される。気化器46にはニードルバルブ51、ガス流量調節装置48を介してキャリアガス導入管49が接続される。気化器46は更に配管47により成膜室30に接続される。また気化器46には、ガスドレイン52及びドレイン53がそれぞれ接続される。

この装置では、N<sub>2</sub>、He、Ar等の不活性ガスからなるキャリアガスがキャリアガス導入管41から原料容器38内に導入され、原料容器38に貯蔵されている溶液原料を供給管42により気化器46に搬送する。気化器46で気化されて蒸気となった有機Hf化合物は、更にキャリアガス導入管48から気化器46へ導入されたキャリアガスにより配管47を経て成膜室30内に供給される。成膜室30内において、有機Hf化合物の蒸気を熱分解させ、O<sub>2</sub>ガス導入管57より成膜室30内に導入されるO<sub>2</sub>ガスと反応させることにより、生成したHfO<sub>2</sub>を加熱された基板33上に堆積させてHfO<sub>2</sub>薄膜を形成する。

このように本発明の有機金属化合物又は溶液原料を用いて成膜した金属含有薄膜は、高い成膜速度により作製でき、段差被覆性に優れた薄膜となる。

### 【0043】

#### 【実施例】

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

#### ＜実施例1＞

先ずn-ブチルリチウムとジメチルアミンからジメチルアミノリチウムを合成した。次いで、金属含有化合物としてHfCl<sub>4</sub>を用い、このHfCl<sub>4</sub>に対して4倍モル量のジメチルアミノリチウムを加え、この溶液を氷冷して30分間反応させることにより粗生成物を得た。次に粗生成物を室温に戻した後、100℃、3

99 kPa (30 Torr) で減圧蒸留精製を行うことにより精製物を得た。得られた精製物を図2に示すフラッシュクロマトグラフィー装置のカラム充填層に通過させることにより精製物に含まれる不純物を除去した。得られた液体の同定は元素分析、質量分析により行った。元素分析の結果では、Hf = 50.28%、C = 27.05%、H = 6.76%、N = 15.78%であった。質量分析では分子イオンピークが  $m/e = 356$  として観測された。上記分析結果より得られた結晶は  $Hf(DMA)_4$  であると同定された。燃焼法により  $Hf(DMA)_4$  に含まれる塩素の含有量を測定したところ 200 ppm であった。またカールフイッシャー法により  $Hf(DMA)_4$  に含まれる水の含有量を測定したところ 30 ppm であった。この  $Hf(DMA)_4$  の濃度が 1.0 モル濃度となるように有機溶媒であるn-オクタンに溶解して溶液原料を調製した。

#### 【0044】

##### ＜実施例2＞

DMAの代わりにDEAを用いた以外は実施例1と同様にして合成を行い、 $Hf(DEA)_4$ を得た。この  $Hf(DEA)_4$  の塩素含有量は 200 ppm であり、水含有量は 30 ppm であった。この  $Hf(DEA)_4$  の濃度が 1.0 モル濃度となるように有機溶媒であるシクロヘキサンに溶解して溶液原料を調製した。

#### 【0045】

##### ＜比較例1＞

実施例1で得られた精製物に不純物除去工程を施さずに  $Hf(DMA)_4$ を得た。この  $Hf(DMA)_4$  の塩素含有量は 15000 ppm であり、水含有量は 600 ppm であった。この  $Hf(DMA)_4$  の濃度が 1.0 モル濃度となるように有機溶媒であるシクロヘキサンに溶解して溶液原料を調製した。

##### ＜比較例2＞

実施例1で得られた精製物に再度減圧蒸留工程を施して  $Hf(DMA)_4$ を得た。この  $Hf(DMA)_4$  の塩素含有量は 250 ppm であり、水含有量は 30 ppm であった。この  $Hf(DMA)_4$  の濃度が 1.0 モル濃度となるように有機溶媒であるシクロヘキサンに溶解して溶液原料を調製した。

##### ＜比較例3＞

実施例1で得られた精製物に更に2度減圧蒸留工程を施してHf(DMA)<sub>4</sub>を得た。このHf(DMA)<sub>4</sub>の塩素含有量は200 ppmであり、水含有量は50 ppmであった。このHf(DMA)<sub>4</sub>の濃度が1.0モル濃度となるように有機溶媒であるシクロヘキサンに溶解して溶液原料を調製した。

### 【0046】

#### ＜比較例4＞

実施例2で得られた精製物に不純物除去工程を施さずにHf(DEA)<sub>4</sub>を得た。このHf(DEA)<sub>4</sub>の塩素含有量は20000 ppmであり、水含有量は500 ppmであった。このHf(DEA)<sub>4</sub>の濃度が1.0モル濃度となるように有機溶媒であるシクロヘキサンに溶解して溶液原料を調製した。

#### ＜比較例5＞

実施例2で得られた精製物に再度減圧蒸留工程を施してHf(DEA)<sub>4</sub>を得た。このHf(DEA)<sub>4</sub>の塩素含有量は250 ppmであり、水含有量は30 ppmであった。このHf(DEA)<sub>4</sub>の濃度が1.0モル濃度となるように有機溶媒であるシクロヘキサンに溶解して溶液原料を調製した。

#### ＜比較例6＞

実施例2で得られた精製物に更に2度減圧蒸留工程を施してHf(DEA)<sub>4</sub>を得た。このHf(DEA)<sub>4</sub>の塩素含有量は200 ppmであり、水含有量は50 ppmであった。このHf(DEA)<sub>4</sub>の濃度が1.0モル濃度となるように有機溶媒であるシクロヘキサンに溶解して溶液原料を調製した。

### 【0047】

#### ＜比較評価1＞

実施例1、2及び比較例1～6でそれぞれ得られた有機Hf化合物の溶液原料を用いて次のような試験を行った。

先ず、基板として基板表面にSiO<sub>2</sub>膜（厚さ5000 Å）を形成したシリコン基板を6枚ずつ用意し、基板を図3に示す溶液気化CVD法を用いたMOCVD装置の成膜室に設置した。次いで、基板温度を200°C、気化温度を140°C、圧力を約266 Pa (2 torr) にそれぞれ設定した。反応ガスとしてO<sub>2</sub>ガスを用い、その分圧を100 ccmとした。次に、キャリアガスとしてArガ

スを用い、溶液原料を0.05cc／分の割合でそれぞれ供給し、成膜時間が30秒、1分、2分、3分、5分及び8分となったときにそれぞれ1枚ずつ成膜室より取り出し、成膜を終えた基板上のHfO<sub>2</sub>薄膜を断面SEM（走査型電子顕微鏡）像から膜厚を測定した。得られた成膜時間あたりの膜厚結果を表1にそれぞれ示す。

### 【0048】

【表1】

	有機金属化合物	不純物含有量 [ppm]		成膜時間あたりの膜厚 [nm]					
		C 1	H <sub>2</sub> O	30秒	1分	2分	3分	5分	8分
実施例 1	Hf(DMA) <sub>4</sub>	200	30	~1	2	3.7	4.8	6.4	10.4
〃 2	Hf(DEA) <sub>4</sub>	200	30	~1	2	3.8	4.6	6.8	10.2
比較例 1	Hf(DMA) <sub>4</sub>	15000	600	<0.1	0.2	0.3	0.3	0.28	0.38
〃 2	Hf(DMA) <sub>4</sub>	250	30	<0.1	0.4	0.5	0.52	0.55	0.56
〃 3	Hf(DMA) <sub>4</sub>	200	50	<0.1	0.4	0.5	0.51	0.52	0.54
〃 4	Hf(DEA) <sub>4</sub>	20000	500	<0.1	0.2	0.3	0.3	0.29	0.38
〃 5	Hf(DEA) <sub>4</sub>	250	30	<0.1	0.3	0.4	0.43	0.42	0.41
〃 6	Hf(DEA) <sub>4</sub>	200	50	<0.1	0.3	0.4	0.42	0.42	0.42

### 【0049】

表1より明らかなように、比較例1～6の溶液原料を用いた薄膜は、時間が進んでも膜厚が厚くならず、成膜の安定性が悪いことが判る。これに対して実施例1及び2の溶液原料を用いた薄膜は、成膜時間あたりの膜厚が均等になっており、成膜安定性が高い結果が得られた。

### 【0050】

#### ＜実施例3＞

金属含有化合物としてSiCl<sub>4</sub>を用いた以外は実施例1と同様にして合成を行い、Si(DMA)<sub>4</sub>を得た。このSi(DMA)<sub>4</sub>の塩素含有量は1ppmであり、水含有量は30ppmであった。このSi(DMA)<sub>4</sub>の濃度が1.0モル濃度となるように有機溶媒であるシクロヘキサンに溶解して溶液原料を調製した。

### 【0051】

## &lt;実施例4&gt;

DMAの代わりにDEAを用いた以外は実施例3と同様にして合成を行い、Si(DEA)<sub>4</sub>を得た。このSi(DEA)<sub>4</sub>の塩素含有量は1ppmであり、水含有量は30ppmであった。このSi(DEA)<sub>4</sub>の濃度が1.0モル濃度となるように有機溶媒であるシクロヘキサンに溶解して溶液原料を調製した。

## 【0052】

## &lt;比較例7&gt;

実施例3で得られた精製物に不純物除去工程を施さずにSi(DMA)<sub>4</sub>を得た。このSi(DMA)<sub>4</sub>の塩素含有量は15000ppmであり、水含有量は450ppmであった。このSi(DMA)<sub>4</sub>の濃度が1.0モル濃度となるように有機溶媒であるテトラヒドロフランに溶解して溶液原料を調製した。

## &lt;比較例8&gt;

実施例3で得られた精製物に再度減圧蒸留工程を施してSi(DMA)<sub>4</sub>を得た。このSi(DMA)<sub>4</sub>の塩素含有量は250ppmであり、水含有量は30ppmであった。このSi(DMA)<sub>4</sub>の濃度が1.0モル濃度となるように有機溶媒であるテトラヒドロフランに溶解して溶液原料を調製した。

## &lt;比較例9&gt;

実施例3で得られた精製物に更に2度減圧蒸留工程を施してSi(DMA)<sub>4</sub>を得た。このSi(DMA)<sub>4</sub>の塩素含有量は200ppmであり、水含有量は50ppmであった。このSi(DMA)<sub>4</sub>の濃度が1.0モル濃度となるように有機溶媒であるテトラヒドロフランに溶解して溶液原料を調製した。

## 【0053】

## &lt;比較例10&gt;

実施例4で得られた精製物に不純物除去工程を施さずにSi(DEA)<sub>4</sub>を得た。このSi(DEA)<sub>4</sub>の塩素含有量は20000ppmであり、水含有量は500ppmであった。このSi(DEA)<sub>4</sub>の濃度が1.0モル濃度となるように有機溶媒であるテトラヒドロフランに溶解して溶液原料を調製した。

## &lt;比較例11&gt;

実施例4で得られた精製物に再度減圧蒸留工程を施してSi(DEA)<sub>4</sub>を得た

。このSi(DEA)<sub>4</sub>の塩素含有量は250 ppmであり、水含有量は30 ppmであった。このSi(DEA)<sub>4</sub>の濃度が1.0モル濃度となるように有機溶媒であるテトラヒドロフランに溶解して溶液原料を調製した。

#### ＜比較例12＞

実施例4で得られた精製物に更に2度減圧蒸留工程を施してSi(DEA)<sub>4</sub>を得た。このSi(DEA)<sub>4</sub>の塩素含有量は200 ppmであり、水含有量は50 ppmであった。このSi(DEA)<sub>4</sub>の濃度が1.0モル濃度となるように有機溶媒であるテトラヒドロフランに溶解して溶液原料を調製した。

#### 【0054】

#### ＜比較評価2＞

実施例3、4及び比較例7～12でそれぞれ得られた有機Si化合物の溶液原料を用いて次のような試験を行った。

先ず、基板として基板表面にSiO<sub>2</sub>膜（厚さ5000 Å）を形成したシリコン基板を6枚ずつ用意し、基板を図3に示す溶液気化CVD法を用いたMOCVD装置の成膜室に設置した。次いで、基板温度を200°C、気化温度を140°C、圧力を約266Pa（2torr）にそれぞれ設定した。反応ガスとしてNH<sub>3</sub>ガスを用い、その分圧を100ccmとした。次に、キャリアガスとしてArガスを用い、溶液原料を0.05cc/分の割合でそれぞれ供給し、成膜時間が30秒、1分、2分、3分、5分及び8分となったときにそれぞれ1枚ずつ成膜室より取り出し、成膜を終えた基板上のSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>薄膜を断面SEM（走査型電子顕微鏡）像から膜厚を測定した。得られた成膜時間あたりの膜厚結果を表2にそれぞれ示す。

#### 【0055】

【表2】

	有機金属化合物	不純物含有量 [ppm]		成膜時間あたりの膜厚 [nm]					
		C 1	H <sub>2</sub> O	30秒	1分	2分	3分	5分	8分
実施例 3	Si(DMA) <sub>4</sub>	1	30	~1	2	3	4.2	6	10
〃 4	Si(DEA) <sub>4</sub>	1	30	~1	2	3.5	4.8	6.4	10.2
比較例 7	Si(DMA) <sub>4</sub>	15000	450	<0.2	0.3	0.4	0.5	0.3	0.2
〃 8	Si(DMA) <sub>4</sub>	5	30	0.3	0.4	0.41	0.45	0.48	0.44
〃 9	Si(DMA) <sub>4</sub>	1	50	0.4	0.5	0.52	0.55	0.59	0.5
〃 10	Si(DEA) <sub>4</sub>	20000	500	<0.2	0.4	0.5	0.52	0.5	0.5
〃 11	Si(DEA) <sub>4</sub>	5	30	0.3	0.4	0.43	0.45	0.48	0.4
〃 12	Si(DEA) <sub>4</sub>	1	50	0.4	0.5	0.55	0.58	0.6	0.58

## 【0056】

表2より明らかなように、比較例7～12の溶液原料を用いた薄膜は、時間が進んでも膜厚が厚くならず、成膜の安定性が悪いことが判る。これに対して実施例3及び4の溶液原料を用いた薄膜は、成膜時間あたりの膜厚が均等になっており、成膜安定性が高い結果が得られた。

## 【0057】

## 【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、金属原子と窒素原子との結合又は半金属原子と窒素原子との結合を有する有機金属化合物の改良であり、その特徴ある構成は、化合物中に含まれる塩素の含有量が200 ppm以下、かつ水の含有量が30 ppm以下であるところにある。また、化合物の一般式が上述した式(1)で示される。

このように、化合物中の塩素と水の含有量を上記範囲内にそれぞれ規定することにより、塩素と水とがそれぞれ上記範囲以上含まれる場合に形成される沈殿物や、化合物内に塩素と水の双方が上記範囲以上含有した場合に形成される架橋した化合物の発生を抑制するため、この有機金属化合物を用いて成膜すると気化安定性を向上することができる。

## 【図面の簡単な説明】

**【図1】**

本発明の有機金属化合物の合成方法を示すフロー図。

**【図2】**

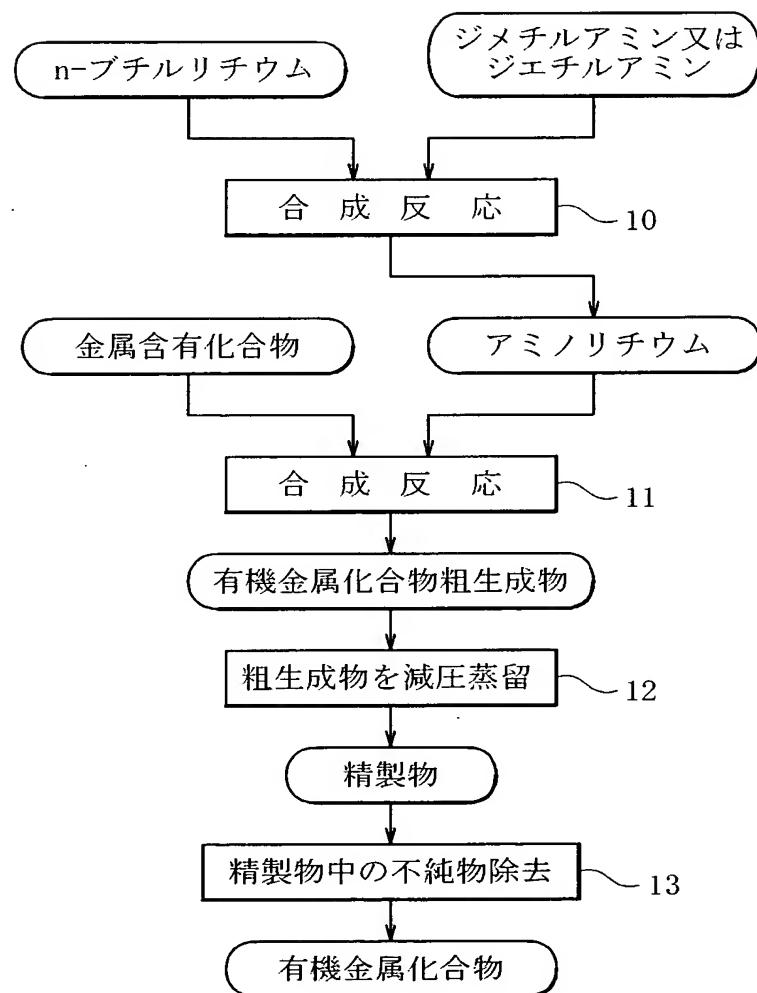
フラッシュクロマトグラフィー法を用いた装置の概略図。

**【図3】**

溶液気化CVD法を用いたMOCVD装置の概略図。

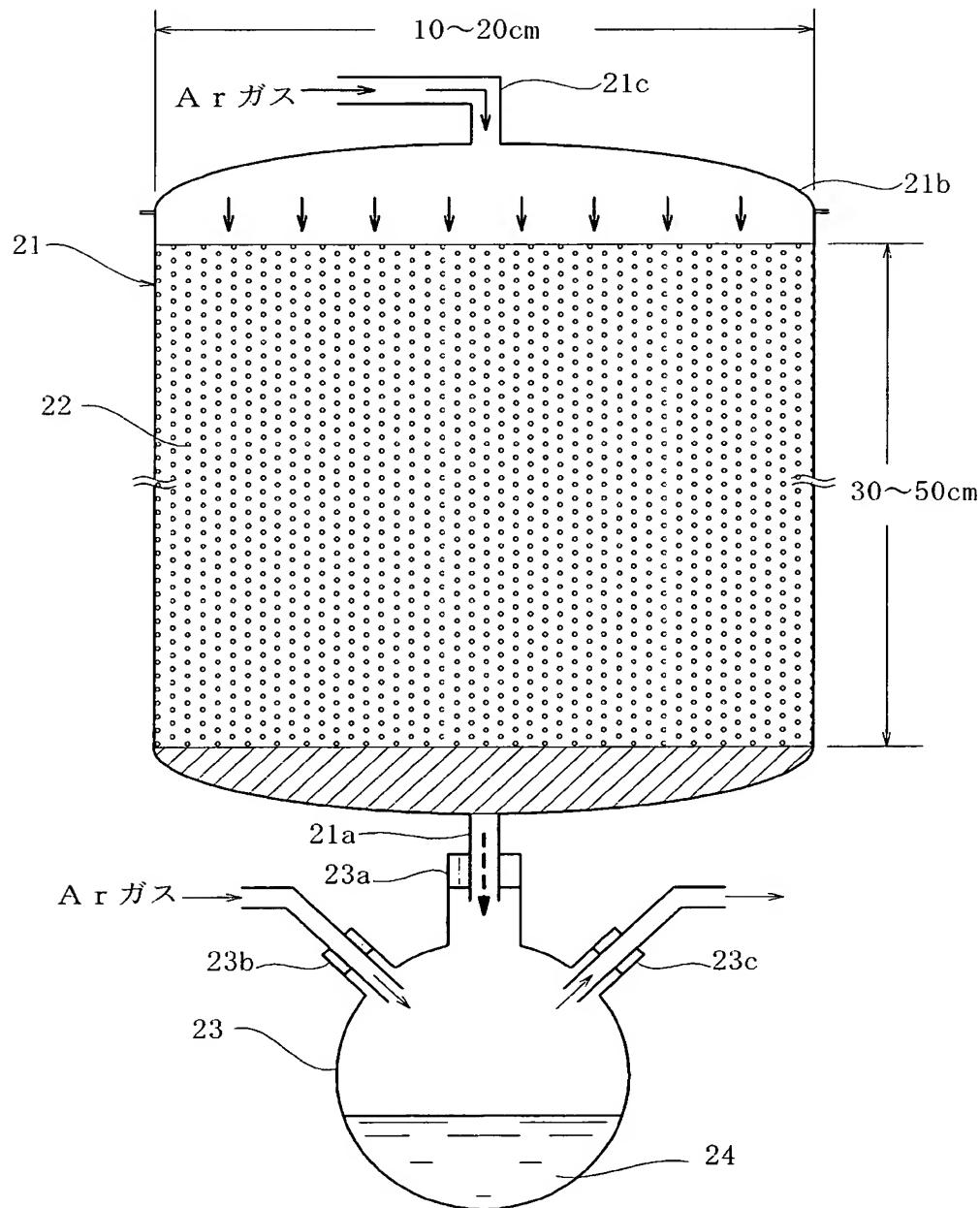
【書類名】 図面

【図 1】



【図2】

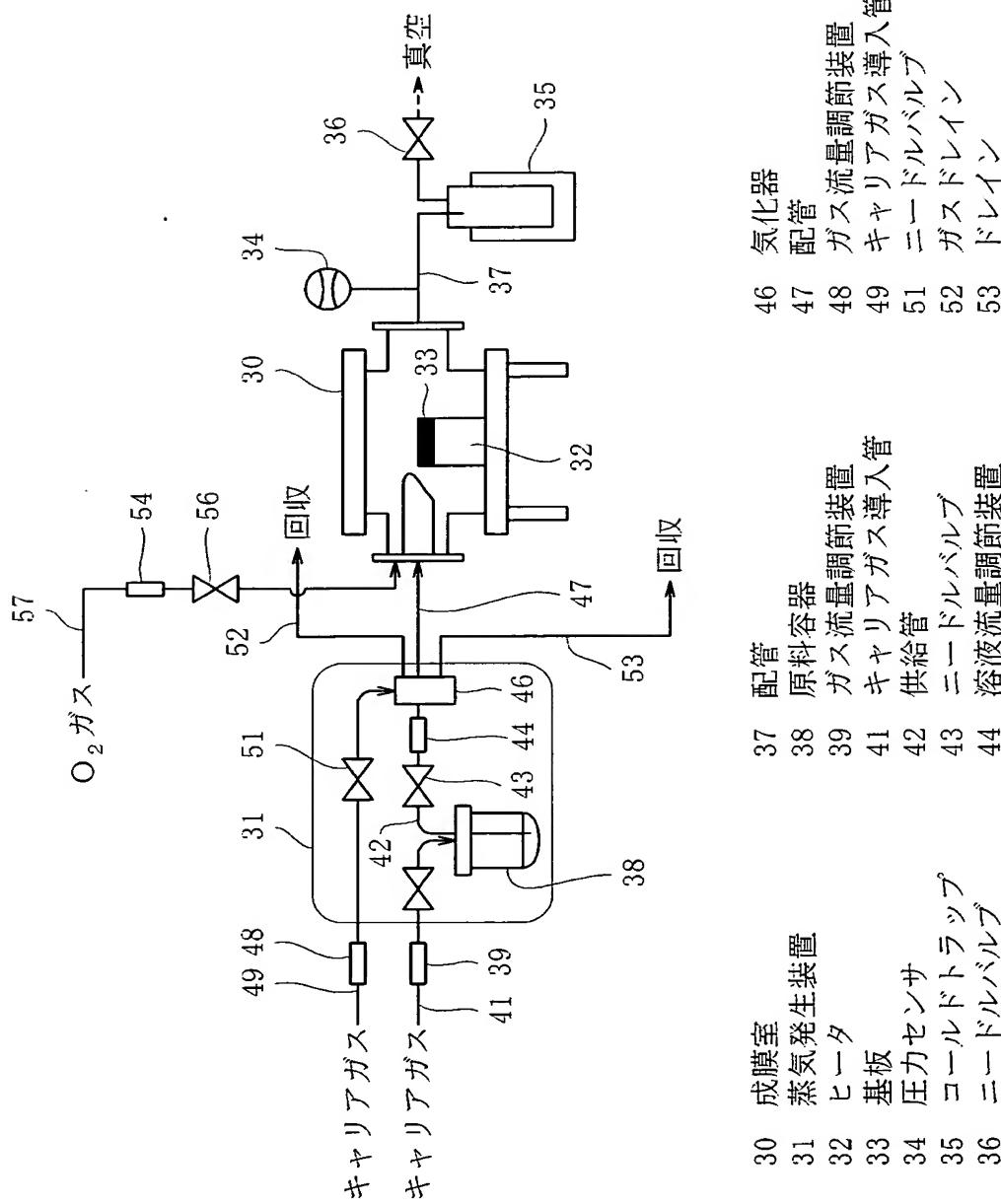
20



20 フラッシュクロマトグラフィー装置  
21 耐圧カラム

22 充填剤層  
23 三角フラスコ  
24 有機金属化合物

【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 気化安定性を向上し得る、有機金属化合物及びその合成方法並びに該化合物を含む溶液原料、金属含有薄膜を提供する。

【解決手段】 本発明の有機金属化合物は金属原子と窒素原子との結合又は半金属原子と窒素原子との結合を有する化合物であり、この化合物中に含まれる塩素の含有量が200 ppm以下、かつ水の含有量が30 ppm以下であることを特徴とする。またこの化合物の一般式は次の式(1)で示される。

【化6】



但し、Mは金属原子又は半金属原子であって、金属原子がHf、Zr、Ta、Ti、Ce、Al、V、La、Nb又はNiであり、半金属原子がSiであり、R<sup>1</sup>はメチル基又はエチル基であり、R<sup>2</sup>はエチル基であり、nはMの価数であり、sは0～n-1の整数である。

【選択図】 図1

特願 2003-017046

出願人履歴情報

識別番号 [000006264]

1. 変更年月日 1992年 4月10日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区大手町1丁目5番1号  
氏 名 三菱マテリアル株式会社

【書類名】 特許願

【整理番号】 P02MB067K

【提出日】 平成15年 1月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07F 71/00

C23C 16/18

C07F 49/92

【請求項の数】 19

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県那珂郡那珂町向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 総合研究所 那珂研究センター内

【氏名】 斎 篤

【特許出願人】

【識別番号】 000006264

【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100085372

【弁理士】

【氏名又は名称】 須田 正義

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003285

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要